

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
18 octobre 2001 (18.10.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 01/77010 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ : **C01B 3/38**

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/BE01/00056

(22) Date de dépôt international : 5 avril 2001 (05.04.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
2000/0248 7 avril 2000 (07.04.2000) BE

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **PRO-MOCELL** [BE/BE]; 7, place du Vingt Août, B-4000 Liège (BE).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :
MARECHAL, François [BE/CH]; Chemin des Vignes 18, CH-1350 Orbe (CH). **KALITVENTZEFF, Boris** [BE/BE]; 41-43, Montagne du Stimont, B-1340 Ottignies (BE). **MARTIN, Jean** [BE/BE]; Avenue du Bout du Monde 29, B-4053 Chaudfontaine (BE).

(74) Mandataires : **CLAEYS, Pierre** etc.; Gevers & Vander Haeghen, 7, rue de Livourne, B-1060 Bruxelles (BE).

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AT (modèle d'utilité), AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, CZ (modèle d'utilité), DE, DE (modèle d'utilité), DK, DK (modèle d'utilité), DM, DZ, EE, EE (modèle d'utilité), ES, FI, FI (modèle d'utilité), GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SK (modèle d'utilité), SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD AND SELF-POWERED DEVICE FOR PRODUCING SYNGAS BY PARTIAL OXIDATION

(54) Titre : METHODE ET DISPOSITIF AUTONOME DE PRODUCTION DE GAZ DE SYNTHÈSE PAR OXYDATION PARTIELLE

(57) Abstract: The invention concerns a method and a device integrating the so-called partial oxidation gas turbine technology (comprising at least a partial oxidation catalytic reactor coupled to an expansion turbine) for producing syngas rich in hydrogen, designed to be thermally and mechanically autonomous in power while providing adjustable composition and pressure of syngas.

(57) Abrégé : Méthode et dispositif intégrant la technologie dite de turbine à gaz à oxydation partielle (comprenant au moins un réacteur catalytique d'oxydation partielle couplé à une turbine de détente) dans le schéma de production de gaz de synthèse riche en hydrogène, visant à être thermiquement et mécaniquement autonome en énergie tout en assurant une composition et une pression réglables du gaz de synthèse.



WO 01/77010 A1

**"METHODE ET DISPOSITIF AUTONOME DE PRODUCTION DE GAZ
DE SYNTHESE PAR OXYDATION PARTIELLE"**

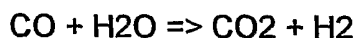
Domaine technique

L'invention concerne tant une méthode qu'un dispositif pour la production intégrée de gaz de synthèse (SYNGAS) par oxydation partielle catalytique sous pression d'un combustible hydrocarboné. Elle consiste en un dispositif énergétiquement autonome mettant en oeuvre conjointement une source d'air comprimé, éventuellement enrichi en oxygène, un réacteur d'oxydation partielle catalytique avec injection de vapeur, une turbine de détente, un système de purification/séparation du gaz et générateur de la vapeur, et un compresseur de gaz de synthèse.

L'oxydation partielle est définie ici comme étant l'oxydation catalytique d'un combustible hydrocarboné en présence de vapeur d'eau et d'air, enrichi ou non en oxygène, l'oxygène étant en défaut par rapport à la quantité requise pour la combustion stoechiométrique.

Le système de purification est défini ici comme étant un système qui permet soit d'augmenter la concentration en hydrogène, soit d'ajuster les concentrations du gaz (suivant les différentes applications) en trois étapes :

1. en convertissant le CO en CO₂ dans un réacteur réalisant la réaction de déplacement (shift reaction, en anglais) bien connue :



2. en éliminant l'eau restante par condensation,
3. en éliminant le CO₂ et éventuellement l'azote par une technique de séparation traditionnelle : absorption, PSA ou membrane.

Etat de la technique

Le SYNGAS est généralement produit par reformage (reforming, en anglais) de gaz naturel à la vapeur. Cette méthode met en œuvre une réaction endothermique dont l'énergie est fournie par la combustion totale d'une partie du gaz naturel pour chauffer, dans un four de reformage, le gaz naturel à transformer en hydrogène et CO. Ce four de reformage primaire est suivi par un réacteur catalytique de reformage secondaire. Cela implique, d'une part, qu'une partie de l'hydrogène du gaz naturel part à perte dans les fumées sous forme de vapeur d'eau, d'autre part qu'il faut une installation coûteuse, incluant de nombreux échangeurs et une turbine à vapeur, pour récupérer l'énergie excédentaire disponible dans les gaz de combustion et dans les gaz de synthèse. En conséquence, les installations de ce type sont généralement de grosse capacité.

Une autre méthode de production est en cours de développement, elle est généralement appelée "production par réacteur autothermique" (Gas Heated Reactor ou GHR et Advanced Gas Heated Reactor ou AGHR, en anglais). Cette méthode utilise, elle aussi, deux réacteurs couplés par un échange de chaleur. Ce système permet d'atteindre un fonctionnement plus ou moins autonome d'un point de vue thermique, mais l'autonomie mécanique ne peut être mise en œuvre que par une turbine à vapeur qui récupère l'excès d'énergie du processus. L'ensemble est ici aussi relativement complexe.

Problèmes techniques à résoudre

La production d'hydrogène et d'autres gaz de synthèse (SYNGAS) au départ de gaz naturel nécessite une installation lourde et coûteuse, incluant un cycle avec turbine à vapeur. Dès lors, les installations

- 3 -

de petites tailles sont peu rentables.

D'autre part, le reformage utilisé nécessite la combustion d'une partie du gaz naturel dans un four à haute température, ce qui induit la formation de NOx et la perte, sous forme de vapeur dans les fumées
5 sortant du four, d'une partie de l'hydrogène disponible dans le gaz naturel. Le rendement en hydrogène est donc réduit (environ 140 mol H₂/kg de gaz naturel)

La production de SYNGAS est donc une grosse consommatrice d'énergie. De plus, il est aujourd'hui souhaitable de
10 disposer, pour la production de gaz de synthèse, d'unités autonomes en énergie thermique et mécanique et de plus petites tailles permettant leur intégration dans des installations existantes de : hydrodésulfuration, ammoniac, méthanol, alcools supérieurs et autres applications de gaz de synthèse, dont les piles à combustible:

15 D'un autre côté, le développement de la turbine à gaz à oxydation partielle a mis en évidence l'intérêt de la technique de l'oxydation partielle, mais ne valorise pas de façon optimale le SYNGAS produit et détendu en turbine, puisque celui-ci est simplement brûlé après détente, pour satisfaire des besoins thermiques.

20

Bases technologiques

La présente invention s'inspire des systèmes combinés utilisant une turbine à gaz à oxydation partielle catalytique pour produire un gaz de synthèse brut. On connaît ce type de turbine à gaz par les
25 documents suivants, établis par la même société:

Brevet belge déposé sous le n° 09500879 le 20 octobre 1995 :
"Procédé d'oxydation partielle catalytique de combustible sur turbine à gaz dans des systèmes énergétiques combinés et dispositifs de mise en oeuvre"

- 4 -

Brevet belge publié sous le n° 1009707-A6 délivré le 01 juillet 1997 :

"Système énergétique thermique à turbine à gaz avec oxydation partielle catalytique de combustible".

5 Demande de brevet PCT/BE96/00112 :

"Système énergétique combiné à turbine à gaz avec oxydation partielle catalytique du combustible".

Ces documents définissent les moyens à mettre en oeuvre pour la production combinée d'électricité et de chaleur. Le SYNGAS y est
10 produit en utilisant de l'air non enrichi en oxygène et est simplement brûlé dans une chaudière ou dans un four.

La présente invention constitue une proposition novatrice et réaliste pour utiliser de façon optimale le SYNGAS ainsi produit. Sa valeur chimique est en effet beaucoup plus importante que sa valeur énergétique.

15

Objet de l'invention

L'invention a pour but de fournir un dispositif généralement autonome comprenant au moins un générateur d'air comprimé enrichi ou non en oxygène, un réacteur d'oxydation partielle catalytique couplé à une
20 turbine de détente et un système de purification des gaz. Ce dispositif peut être aisément installé dans une installation consommant du gaz de synthèse, en ce compris de l'hydrogène de pureté industrielle.

En premier lieu, la méthode mise en oeuvre dans le dispositif de l'invention et proposée ici se distingue des deux méthodes exposées ci-
25 dessus, en premier lieu, par le caractère auto-suffisant en énergie thermique et mécanique. Ce caractère est obtenu par la combinaison des réactions d'oxydation partielle et de reformage à la vapeur (steam reforming, en anglais) dans le réacteur catalytique, et par la détente, du gaz

- 5 -

obtenu, dans une turbine dont la contre-pression est ajustée pour satisfaire les besoins mécaniques du système : compression d'air, production d'oxygène et recompression du SYNGAS après condensation de l'eau et purification. D'un point de vue thermique, l'autosuffisance est assurée par
5 un préchauffage des réactifs (comprenant la production de vapeur d'eau utilisée comme réactif) qui est réalisé par échange de chaleur avec le gaz de synthèse en sortie de la turbine et dans la section de purification, ce qui permet de valoriser le caractère exothermique de ladite réaction shift. Les produits sont refroidis de manière à condenser l'eau qui est recyclée dans
10 le processus. L'utilisation d'air enrichi en oxygène et de vapeur d'eau dans le réacteur d'oxydation partielle permet d'ajuster les concentrations du gaz de synthèse et autorise en même temps une certaine souplesse au niveau de la production d'énergie mécanique.

En second lieu, la méthode proposée n'utilise qu'un réacteur
15 au lieu de deux (sans compter le réacteur de shift) et donc pas d'échangeur entre ceux-ci. Le dispositif a un meilleur rendement énergétique et ne nécessite pas de combustion externe, évitant ainsi l'utilisation d'une chaudière supplémentaire pour récupérer l'énergie des fumées.

En troisième lieu, l'ajustement des conditions opératoires
20 permet d'ajuster la pureté de l'hydrogène au niveau optimal : la teneur en azote peut être réglée entre 80 et 0 % en fonction de l'enrichissement de l'air.

En quatrième lieu, la méthode proposée n'entraîne pas la
production de NOx, et permet de réduire les émissions de CO2 gazeux,
25 puisque tout le CO2 produit peut être récupéré, s'il y a lieu, par l'unité de décarbonatation : il n'y a pas de rejet de fumées dans l'atmosphère.

Enfin, comme le dispositif peut être rendu autonome, non seulement du point de vue thermique mais aussi du point de vue

- 6 -

mécanique, il est envisageable d'installer un dispositif de l'invention, pour par exemple la production d'hydrogène, sur tout lieu nécessitant une alimentation en hydrogène ou en gaz de synthèse, pourvu qu'il y ait une source d'hydrocarbure, comme du gaz naturel, et une alimentation en eau
5 ou vapeur.

Le rendement énergétique d'un tel dispositif, en ce compris l'énergie mécanique, est de 165 mol de H₂/kg de gaz naturel ce qui est supérieur au rendement obtenu avec les technologies classiques.

Des détails et particularités de l'invention ressortiront des revendications et de la description qui illustrent, à titre d'exemples non
10 limitatifs, la méthode et le dispositif suivant l'invention.

Exposé de l'invention

La méthode proposée exploite efficacement la technologie mise au point pour la turbine à gaz à oxydation partielle à la production de SYNGAS. Elle en utilise le couple réacteur-turbine, mais en diffère par la
15 préparation des réactifs et l'utilisation des effluents.

La méthode proposée consiste à effectuer l'oxydation partielle du combustible hydrocarboné (par exemple du gaz naturel, du gaz combustible, un combustible liquide ou du biogaz), sous pression, en
20 présence de vapeur d'eau et d'un défaut d'air, généralement enrichi en oxygène.

Après compression de l'air et enrichissement, celui-ci est préchauffé puis mélangé à un mélange de gaz naturel et de vapeur d'eau produite par récupération de chaleur produite par le processus.
25

On réalise ensuite l'oxydation partielle du combustible carboné.

Le gaz à haute température obtenu en sortie du réacteur

- 7 -

catalytique est un mélange d'hydrogène, de CO, de vapeur d'eau et, en quantité ajustée, d'azote. Ce gaz est détendu dans une turbine dont la contre-pression en sortie est ajustée pour optimiser le bilan énergétique, en général pour rendre le système autosuffisant : la turbine produit l'énergie
5 mécanique requise pour l'installation d'air enrichi et pour la recompression de l'hydrogène à la pression requise. Dans certains cas, le dispositif peut être générateur d'énergie électrique ou mécanique.

Le SYNGAS sortant de la turbine est refroidi pour préchauffer les réactifs puis est purifié. La concentration en CO peut être ajustée, voire
10 très fortement réduite dans un réacteur shift rendu pseudo-isotherme par un échangeur de chaleur produisant la vapeur pour le processus. Ce réacteur permet la production supplémentaire d'hydrogène. Le mélange est ensuite refroidi pour préchauffer l'eau et les réactifs. Le refroidissement supplémentaire permet d'éliminer l'eau par condensation. Le gaz de
15 synthèse résiduel peut, le cas échéant, être purifié par les systèmes classiques : PSA, membrane, unité de décarbonatation. Le gaz de synthèse amené ainsi dans les bonnes conditions stoechiométriques est ensuite recomprimé en utilisant l'énergie de la turbine de détente.

20 **Description de quelques manières d'appliquer l'invention**

La présente invention peut être appliquée pour la production non seulement d'hydrogène (pour les tâches de désulfuration des hydrocarbures ou pour les piles à combustibles par exemple), mais aussi pour la production de gaz de synthèse (SYNGAS), intermédiaire pour la
25 synthèse de plusieurs produits chimiques importantes : NH₃ (après conversion totale du CO), CH₃OH (méthanol, utilisable aussi dans les piles à combustibles), alcools oxo, éthylène glycol après ajustement de la concentration en CO, etc...

- 8 -

La figure 1 représente un schéma d'un dispositif l'invention permettant la production d'hydrogène de pureté industrielle.

L'air A est comprimé en C1 et mélangé avec l'oxygène O2 dans un mélangeur M1 (M = Mixer) pour obtenir l'air enrichi EA (= Enriched Air) (ou bien l'air enrichi et sous pression est obtenu d'une autre manière).
5 EA est préchauffé dans l'échangeur E1 (E = Exchanger) puis mélangé au flux de combustible et de vapeur FS (= Fuel + Steam) préchauffé lui aussi en E1 par l'effluent de la turbine T. Ce mélange réactionnel alimente le réacteur catalytique CR (= Catalytic Reactor), le flux d'entrée de celui-ci
10 étant préchauffé par son flux de sortie en E2. le gaz de processus sortant de la turbine T passe dans E1 avant d'alimenter le réacteur de shift SR (= Shift Reactor), refroidi par vaporisation de l'eau PW (= Process Water) préalablement préchauffée en E3. Le combustible F (= Fluel) est aussi
préchauffé en E3. Le combustible F et la vapeur S (= Steam) sont mélangés
15 en M3 pour produire le mélange FS. A la sortie de E3, le gaz de processus est débarrassé de l'eau dans deux condenseurs COND1 et COND2. Cette eau est partiellement recyclée, via M4 qui reçoit l'eau fraîche de processus. Le gaz produit peut être purifié dans l'unité PUR (= PURification) et comprimé en C2.

20 Il doit être entendu que l'invention n'est nullement limitée aux formes de réalisation décrites et que bien des modifications peuvent être apportées à ces dernières sans sortir du cadre des revendications.

A titre d'exemple, le tableau 1 ci-après montre comment régler la teneur en azote dans une production d'hydrogène, en jouant sur la
25 concentration en oxygène, cela pour une installation autonome.

5

Tableau 1

Calcul pour un débit de 1 kg/s de gaz naturel, préchauffé à 700°C, pression dans le réacteur = 30 bar et pression de l'hydrogène produit = 35 bar. Température du réacteur de shift = 242°C

10

O2 (%vol)	H2O Kg/s	H2 Kmol/s	Contre-pression turbine bar absol.	Puissance turbine (kW)	Température sortie de RC
92	1.397	0.166	15.6	1388	1007
85	1.396	0.166	15.4	1434	1006
75	1.393	0.166	15.0	1513	1004
50	1.385	0.165	13.8	1773	997
21	1.364	0.164	10.1	3205	964

Note : RC = réacteur catalytique

Revendications

1. Dispositif intégrant la technologie dite de turbine à gaz à oxydation partielle, comprenant au moins un moyen de production d'air comprimé, éventuellement enrichi en oxygène, un réacteur catalytique d'oxydation partielle en présence de vapeur couplé à une turbine de détente, pour la production de gaz de synthèse riche en hydrogène.

2. Dispositif suivant la revendication 1 dans lequel le réacteur d'oxydation partielle est agencé pour permettre de convertir les hydrocarbures (gaz naturel, fuel gaz, combustible liquide, biogaz ...) tout en jouant également le rôle d'échangeur de chaleur en préchauffant les réactifs.

3. Dispositif suivant les revendications 1 à 2, dans lequel le réacteur catalytique est caractérisé en ce qu'il est constitué d'une double enceinte créant un espace annulaire permettant le mélange et le préchauffage du mélange réactionnel et le maintien de la virole extérieure à température inférieure à 600°C.

4. Dispositif suivant les revendications 1 à 3 caractérisé en ce que ledit système peut comporter de plus un échangeur de chaleur qui refroidit le gaz sortant du réacteur d'oxydation partielle en réchauffant les réactifs utilisés dans le réacteur catalytique pour ajuster la température à l'entrée de la turbine.

5. Dispositif suivant les revendications 1 à 4 dans lequel le préchauffage des réactifs à l'entrée du réacteur catalytique est caractérisé alternativement par une combustion en défaut d'air dans un pré-combusteur intégré (ou non) au réacteur catalytique.

6. Dispositif suivant les revendications 1 à 5 caractérisé en ce qu'il comporte de plus un moyen d'injection de vapeur en sortie du réacteur (RC), qui refroidit le gaz à une température acceptable par la

- 11 -

turbine tout en augmentant sa puissance.

7. Dispositif suivant les revendications 1 à 6 dans lequel la composition en sortie est réglée par le débit d'air et son degré d'enrichissement en oxygène et par l'injection de vapeur.

5 8. Dispositif suivant la revendication 7 dans lequel la composition en sortie est ajustée par utilisation d'air enrichi en oxygène, l'énergie mécanique nécessaire à l'enrichissement étant fournie par la turbine à oxydation partielle, la source d'air enrichi ou non en oxygène (teneur en oxygène comprise entre 15 et 100 %) permettant de contrôler
10 la concentration en azote dans les effluents.

9. Dispositif suivant la revendication 1 complété par un réacteur de shift (en 1 ou 2 parties) et par 1 ou 2 échangeurs pour ajuster la concentration en CO tout en produisant la vapeur requise par le processus.

10. Dispositif suivant les revendications 1 à 8 caractérisé en
15 ce qu'il comporte de plus un échangeur de chaleur qui refroidit le gaz sortant de la turbine en réchauffant les réactifs utilisés dans le réacteur catalytique (CR).

11. Dispositif suivant les revendications 1 à 10 dans lequel le gaz combustible est saturé en eau par un saturateur et par échange avec le
20 gaz de synthèse produit.

12. Dispositif suivant les revendications 1 à 11 dans lequel l'air enrichi en oxygène est saturé en eau par un saturateur et par échange avec le gaz de synthèse produit.

13. Dispositif suivant les revendications 1 à 12 complété par
25 un condenseur pour retirer l'eau du gaz de synthèse, tout en préchauffant les réactifs.

14. Dispositif suivant les revendications 1 à 13 dans lequel l'eau condensée peut être recyclée dans le processus.

- 12 -

15. Dispositif suivant les revendications 1 à 14 caractérisé en ce que le CO₂ contenu dans l'effluent du système est séparé par filtration sur membrane ou absorption ou PSA.

5 16. Dispositif suivant la revendication 15 caractérisé en ce que l'air de barrage d'étanchéité et de refroidissement de la turbine est remplacé par de la vapeur d'eau ou du CO₂ recomprimé après la section de purification.

17. Dispositif suivant la revendication 1 dans lequel la turbine récupère l'énergie de pression disponible dans le gaz de synthèse, elle est
10 couplée ou non à un alternateur. Le dispositif mécanique est organisé avec un ou plusieurs arbre(s) mécanique(s) pour l'entraînement du ou des compresseurs.

18. Dispositif suivant les revendications 1 à 17 caractérisé en ce que la contre-pression à la sortie de la turbine est ajustée pour
15 maximiser le rendement mécanique du système.

19. Dispositif suivant les revendications 1 à 18 caractérisé en ce que la contre-pression à la sortie de la turbine peut être ajustée pour rendre le système autonome en énergie mécanique.

20. Dispositif suivant les revendications 1 à 20 complété par
20 un compresseur entraîné par la turbine à oxydation partielle pour comprimer le gaz de synthèse purifié à la pression de fourniture.

21. Dispositif suivant la revendication 18 caractérisé en ce que l'alternateur peut être utilisé sous forme de moteur pour la compression de l'air requis lors du démarrage.

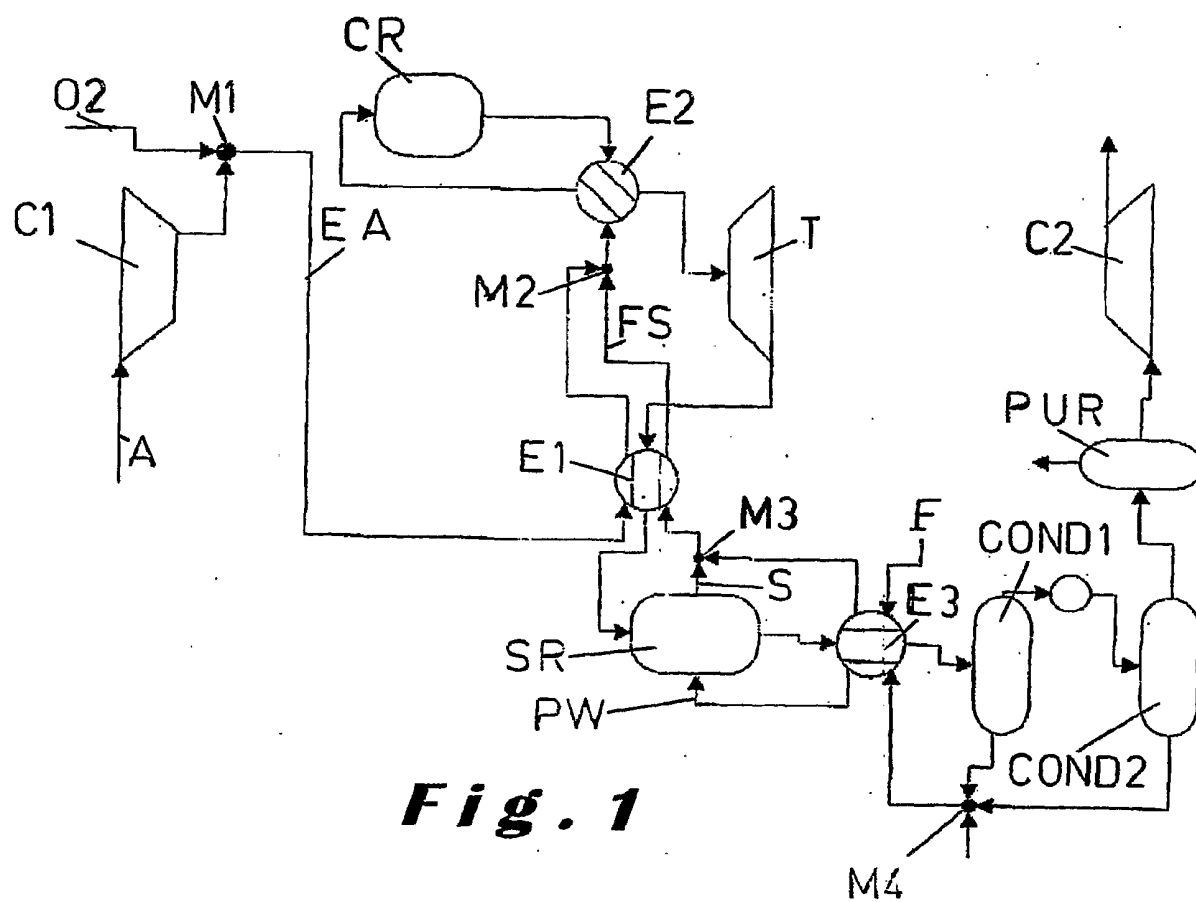
22. Dispositif suivant les revendications 1 à 22 caractérisé en
25 ce que l'agencement des échanges de chaleur permet d'atteindre l'autonomie thermique et mécanique.

23. Méthode de production de gaz, comprenant une oxydation

- 13 -

partielle d'un combustible hydrocarboné, sous pression, en présence de vapeur d'eau et d'un défaut d'air, de préférence enrichi en oxygène.

1/1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/BE 01/00056

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C01B3/38

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, API Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	BE 1 009 707 A (OXIPAR SPRL) 1 July 1997 (1997-07-01) cited in the application the whole document ---	1-23
Y	EP 0 884 099 A (DAIDO HOXAN INC) 16 December 1998 (1998-12-16) the whole document ---	1-23
X	WO 97 37929 A (BASINI LUCA ;DONATI GIANNI (IT); SNAM PROGETTI (IT)) 16 October 1997 (1997-10-16) page 8, line 15 -page 10, line 17 page 15, line 1 - line 10 example 1 A IDEM ---	23
	--- -/--	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

* & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 July 2001

Date of mailing of the international search report

27/07/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van der Poel, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/BE 01/00056

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 950 636 A (TOPSOE HALDOR AS) 20 October 1999 (1999-10-20) the whole document ----	1
A	US 4 121 912 A (BARBER EVERETT M ET AL) 24 October 1978 (1978-10-24) column 9, line 1 -column 11, line 14 figure -----	1,9,15, 16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/BE 01/00056

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
BE 1009707 A	01-07-1997	BE 1010251 A AU 7271096 A WO 9715786 A EP 0856130 A JP 11514430 T US 6189310 B	07-04-1998 15-05-1997 01-05-1997 05-08-1998 07-12-1999 20-02-2001
EP 0884099 A	16-12-1998	JP 10339170 A JP 11013478 A CN 1211534 A	22-12-1998 19-01-1999 24-03-1999
WO 9737929 A	16-10-1997	IT MI960690 A AU 2384597 A DE 69702190 D DE 69702190 T DK 892760 T EP 0892760 A NO 984735 A	13-10-1997 29-10-1997 06-07-2000 14-12-2000 21-08-2000 27-01-1999 08-12-1998
EP 0950636 A	20-10-1999	JP 2000001302 A NO 991711 A US 6235262 B	07-01-2000 18-10-1999 22-05-2001
US 4121912 A	24-10-1978	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

DI hde Internationale No
PCT/BE 01/00056

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C01B3/38

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C01B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, API Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	BE 1 009 707 A (OXIPAR SPRL) 1 juillet 1997 (1997-07-01) cité dans la demande le document en entier ---	1-23
Y	EP 0 884 099 A (DAIDO HOXAN INC) 16 décembre 1998 (1998-12-16) le document en entier ---	1-23
X	WO 97 37929 A (BASINI LUCA ;DONATI GIANNI (IT); SNAM PROGETTI (IT)) 16 octobre 1997 (1997-10-16) page 8, ligne 15 -page 10, ligne 17 page 15, ligne 1 - ligne 10 exemple 1 A IDEM ---	23 1
	-/-	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

& document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

13 juillet 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

27/07/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Van der Poel, W

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

I
de Internationale No
PCT/BE 01/00056

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 950 636 A (TOPSOE HALDOR AS) 20 octobre 1999 (1999-10-20) le document en entier ---	1
A	US 4 121 912 A (BARBER EVERETT M ET AL) 24 octobre 1978 (1978-10-24) colonne 9, ligne 1 -colonne 11, ligne 14 figure -----	1,9,15, 16

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

1 ide internationale No

PCT/BE 01/00056

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
BE 1009707 A	01-07-1997	BE 1010251 A AU 7271096 A WO 9715786 A EP 0856130 A JP 11514430 T US 6189310 B	07-04-1998 15-05-1997 01-05-1997 05-08-1998 07-12-1999 20-02-2001
EP 0884099 A	16-12-1998	JP 10339170 A JP 11013478 A CN 1211534 A	22-12-1998 19-01-1999 24-03-1999
WO 9737929 A	16-10-1997	IT MI960690 A AU 2384597 A DE 69702190 D DE 69702190 T DK 892760 T EP 0892760 A NO 984735 A	13-10-1997 29-10-1997 06-07-2000 14-12-2000 21-08-2000 27-01-1999 08-12-1998
EP 0950636 A	20-10-1999	JP 2000001302 A NO 991711 A US 6235262 B	07-01-2000 18-10-1999 22-05-2001
US 4121912 A	24-10-1978	AUCUN	